Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs und des Chlormonoxyds

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Kyrill Wekua

(Sugdidi)

Prüfungstag: 9. Juli 1931

Promotionstag: 17. Juli 1931

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1931

84

Referent: Prof. Günther
Korreferent: Prof. Bodenstein

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“
Abteilung A, Band 154, Seite 193—206. 1931.

In Dankbarkeit
meinem
verehrten Pastor H. P. Klinke

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0162

Die Wärmetönung der Reaktion $2JH + Cl_2 = 2ClH + J_2$ wurde direkt gemessen, wobei der Umsatz titrimetrisch bestimmt wurde. Mit Hilfe der THOMSENschen Bildungswärme des Chlorwasserstoffs berechnet sich hieraus die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus festem Jod zu -5970 ± 50 cal. Die Bildungswärme von Chlormonoxyd wurde durch direkte Explosion zu -25100 ± 100 cal bestimmt. Hierbei wurde der Umsatz durch Messung des entstandenen Sauerstoffvolumens ermittelt.

I. Jodwasserstoff.

Die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus Wasserstoff und festem Jod ist von J. THOMSEN[1]) und von M. BERTHELOT[2]) nur sehr indirekt durch Reaktionen in Lösung bestimmt worden, bei denen Jod als Bodenkörper auftrat. Dementsprechend stimmten die Messungen auch mangelhaft überein [−6036 cal (THOMSEN) bzw. −6400 cal (BERTHELOT)]. Zwei alte Messungen von FAVRE[3]) und von FAVRE und SILBERMANN[4]) weichen weit davon ab. Aus elektrochemischen Messungen von STEGMÜLLER[5]) errechnet sich mit Hilfe der von NAUMANN[6]) bestimmten Sublimationswärme des Jods (−14960 cal) −5019 cal. Bei hohen Temperaturen ist von M. BODENSTEIN[7]) durch Gleichgewichtsmessungen die Bildungswärme aus Wasserstoff und gasförmigem Jod bestimmt worden, doch lassen sich die Messungen nicht auf tiefe Temperaturen extrapolieren. Von W. NERNST[8]) ist eine Formel für das Jodwasserstoffgleichgewicht angegeben worden, die die Messungen BODENSTEINS bei hohen Temperaturen und die Messungen STEGMÜLLERS bei tiefen Temperaturen fast gleichermassen gut wiedergibt, und daraus berechnet sich die Bildungswärme bei Zimmer-

[1]) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, S. 35. 1882. [2]) M. BERTHELOT, Thermochemie **2**, 56. 1897. [3]) P. A. FAVRE, C. r. **73**, 974. 1871. [4]) P. A. FAVRE und J. T. SILBERMANN, Lieb. Ann. **83**, 155. 1853. [5]) P. STEGMÜLLER, Z. Elektrochem. **16**, 90, 91. 1910. [6]) R. NAUMANN, Diss., Berlin 1907. [7]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **13**, 56. 1894. **22**, 1. 1897. P. STEGMÜLLER, Z. Elektrochem. **16**, 90. 1910. [8]) W. NERNST, Z. Elektrochem. **15**, 687. 1909.

temperatur mit Hilfe der NAUMANNschen Sublimationswärme zu −6086 cal in bemerkenswert guter Übereinstimmung mit dem THOMSENschen Wert.

Auf Anregung von Herrn Prof. BODENSTEIN ist nun die Bildungswärme des Jodwasserstoffs vergleichsweise direkt mit Hilfe der Reaktion

$$2HJ + Cl_2 = 2HCl + J_2$$

bestimmt worden.

Die Bildungswärme von HCl, die in die Berechnung eingeht, ist aus Versuchen J. THOMSENS[1]) mit hoher Genauigkeit bekannt. An Nebenreaktionen war nur die Bildung von Chlorjodverbindungen zu befürchten, die sich aber durch die Anwendung eines starken Überschusses von Jodwasserstoff vermeiden liess.

Apparatur.

Das Calorimeter war im wesentlichen nach den Angaben von H. v. STEINWEHR[2]) gebaut (vgl. Fig. 1, S. 195); es war in der Hauptsache derselbe Apparat, den F. HOFFMEISTER[3]) bei der Bestimmung der Bildungswärme von Tetrachlorkohlenstoff gebraucht hat. Es bestand aus einem grossen DEWAR-Gefäss, in dem zwei kleine DEWAR-Gefässe standen, nämlich eines zur Aufnahme des Reaktionsgefässes und der einen Lötstellenserie des Thermoelements und eines zum Aufnehmen der anderen Lötstellenserie mit einer grossen Wasserfüllung als Wärmekapazität. Der Wasserwert des Calorimeters wurde durch Eichung mit einer Chlorknallgasexplosion bestimmt. Um die Empfindlichkeit der Temperaturmessung gegenüber der von F. HOFFMEISTER gebrauchten Versuchsanordnung zu erhöhen, wurden 120 Lötstellen Kupfer-Konstantan auf jeder Seite verwandt. Die Lötstellen waren mit WOODschem Metall in sehr dünne Glasröhren eingesetzt und jeweils alle 120 in einer Messingkapsel mit WOODschem Metall zusammengefasst.

Die Messung der Thermokraft erfolgte durch ein Spiegelgalvanometer von ZERNIKE (Typ Zb, Kipp und Zonen, Delft), das in einer JULIUSschen Aufhängung ausreichend erschütterungsfrei stand. Der Gesamtwiderstand im Thermostromkreis betrug etwa 230 Ohm. So wurde bei einem Skalenabstand von etwa 2 m ein Ausschlag von

---

[1]) J. THOMSEN, Thermochemische Untersuchung, Bd. II, S. 8. Leipzig 1882. [2]) H. v. STEINWEHR, Z. physikal. Ch. 38, 185. 1901. [3]) F. HOFFMEISTER. Vgl. BODENSTEIN und GÜNTHER, Z. anorg. Ch. 39, 877. 1926.

etwa 3·4 cm pro cal erreicht, was einer Temperaturerhöhung von etwa 0·0015° entsprach. Der Galvanometerausschlag pro Calorie war nur wenig grösser als bei HOFFMEISTER, aber da die Wärmekapazität des Calorimeters etwa dreimal grösser war, so wurden die durch nicht entsprechend vergrösserte Wärmeisolationsfehler bedingten Gänge wesentlich kleiner. Der gesamte Betrag der Gangkorrektion betrug in den günstigsten Fällen weniger als 1 % vom gesamten Effekt und stieg in den ungünstigsten Fällen auf etwa 15 %. Die Bestimmung dieser Korrektion konnte aber immer sehr genau erfolgen.

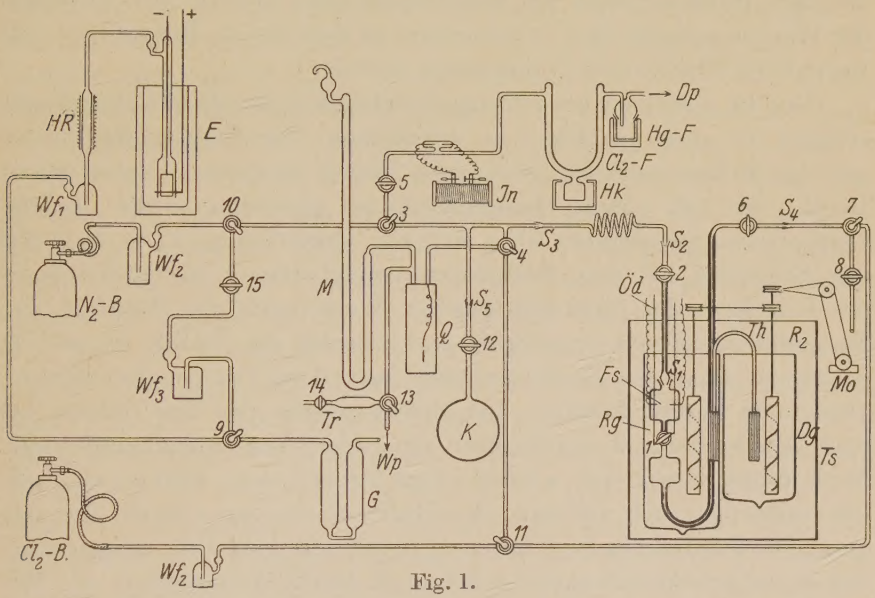

Fig. 1.

Die Gestalt des Reaktionsgefässes *Rg* zeigt Fig. 1. Es bestand aus zwei zylindrischen Glasgefässen, die durch ein mit einem Hahn absperrbares Kapillarrohr von 1 mm Weite miteinander verbunden waren. Das obere Gefäss war 7 cm hoch und 1·65 cm weit, das untere 3·5 cm hoch und ebenso weit. Im unteren, kleineren Gefäss befand sich Chlor unter verhältnismässig hohem Druck, im oberen eine relativ grosse Menge von Jodwasserstoff unter geringerem Druck. Der Kapillarhahn konnte von aussen mit Hilfe zweier Drähte aus Chromin, einer besonders schlecht wärmeleitenden Legierung, geöffnet und geschlossen werden. Auf Grund von Vorversuchen liess sich eine ziemlich genaue Dosierung der in den Jodwasserstoff einströmenden Chlor-

menge erreichen. Eine Rückdiffusion vom oberen Gefäss nach dem unteren war durch die Enge der Verbindungskapillare ausgeschlossen. Bei den Eichexplosionen mit Chlorwasserstoff befand sich im oberen Gefäss reiner Wasserstoff. Zur Zündung bei den Eichversuchen war noch eine kurze Platinfunkenstrecke angebracht, die nachweislich keine messbare Wärmemenge entwickelte.

Nach den Messversuchen wurde das gebildete Jod mit Jodkaliumlösung aus dem Reaktionsgefäss gespült, das zu diesem Zwecke oben durch Abheben eines eingeschliffenen Stopfens geöffnet werden konnte. Bei dem Herausnehmen des Reaktionsgefässes änderte sich natürlich die Wärmekapazität des Calorimeters, so dass jedem Messversuch ein besonderer Eichversuch vorangehen musste.

Wie im einzelnen die Füllung und Leerung des Reaktionsgefässes erfolgte, ist auch aus Fig. 1 zu entnehmen. Die Gase wurden in das mit der Diffusionspumpe evakuierte Gefäss eingelassen unter einem Druck, der mit einem Quarzmanometer gemessen wurde. Solche Druckmessungen dienten aber nur zur Orientierung. Die Messung des Umsatzes bei den Reaktionen erfolgt immer durch Titration des Jods bzw. des Chlorwasserstoffs. Wenn nach der Reaktion der Temperaturausgleich eingetreten war, wurden die Schliffe S_3 und S_4 gelöst, so dass das Reaktionsgefäss aus dem Calorimeter herausgenommen werden konnte. Der nichtkapillare Teil des Rohres bis zum Absperrhahn 2 wurde nun mit Jodkaliumlösung ausgespült. Nach dieser Reinigung wurden etwa 20 cm^3 einer 0·03 norm. Jodkaliumlösung durch Öffnung des Hahnes 2 in den oberen Teil des Reaktionsgefässes, in dem immer Unterdruck herrschte, eingesaugt. Bei dieser Arbeitsweise konnte kein Jod durch Verdampfung der Bestimmung entgehen. Nach dem Einbringen der Jodkaliumlösung wurde der eingeschliffene Deckel S_1 des Reaktionsgefässes gelöst und die möglichst gering gehaltene Menge Dichtungsfett sorgfältig entfernt. Nur der obere Rand des Schliffes war gefettet. Diese Handgriffe waren von Wichtigkeit, weil selbst durch geringe Mengen Fett beim Ausgiessen der Jod-Jodkaliumlösung nachweisbare Mengen von Jod zurückgehalten wurden. Das Gefäss wurde zweimal mit Jodkaliumlösung ausgespült. In dem kapillaren Zwischenstück des Reaktionsgefässes bis zum Hahn sammelte sich immer etwas Jodkaliumlösung an, die beim Spülen mangelhaft ausgewechselt wurde. Diese sehr kleine Flüssigkeitsmenge wurde schliesslich mit einer kapillaren Glasspitze herausgesaugt.

Die Titration erfolgte mit einer etwa 0·03 norm. Natriumthiosulfatlösung aus einer Bürette, die noch 0·01 cm bequem zu schätzen erlaubte. Wenn auch die Ablesung der ausgelaufenen Flüssigkeitsmenge auf $1^0/_{00}$ genau war, so war ein Übertitrieren infolge der Tropfengrösse doch unvermeidlich. Der Thiosulfatüberschuss wurde nunmehr mit einer 0·005 norm. Jodlösung aus einer entsprechenden Bürette zurücktitriert.

Bei den zeitlich vorangehenden Eichversuchen wurde statt des Jodwasserstoffs in das obere Gefäss Wasserstoff eingelassen, dessen Druck wieder orientierend mit dem Quarzmanometer gemessen wurde. Bei der Vermischung der Gase durch Öffnung des Kapillarhahnes war es hier erstrebenswert, einen Überschuss von Chlor in das obere Gefäss einzulassen, damit nach der Explosion kein freier Wasserstoff mehr vorhanden sein konnte. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde nämlich nachher mit Stickstoff, der durch den oberen Teil des Reaktionsgefässes eingeführt wurde, herausgedrückt, so dass dem Explosionsprodukt damit auch noch neues Chlor aus der Rohrleitung beigemischt wurde. Um hier eine Nachreaktion mit Wasserstoff auszuschliessen, musste der völlige Verbrauch des Wasserstoffs verbürgt sein.

Nach der Reaktion wurde der gebildete Chlorwasserstoff sowie das überschüssige Chlor mit einem Stickstoffstrom in Jodkaliumlösung überführt. Die extrem genaue Bestimmung der Salzsäure neben dem meist erheblichen Überschuss von Chlor gelang nicht auf einfachem Wege, weil das nach dem Fortnehmen des Jods mit Thiosulfat entstandene Tetrathionat schon merkbare Mengen von OH-Ionen der zum Titrieren der Salzsäure zugefügten Lauge verbrauchte[1]). Es wurde deshalb nach dem Wegnehmen des Jods mit Thiosulfat Kaliumjodatlösung zugegeben, wobei nun durch die Salzsäure nach der Reaktionsgleichung:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,J_2$$

eine neue Menge Jod entstand, die wiederum mit Thiosulfatlösung titriert wurde. Alle für das Verfahren gebrauchten Lösungen waren mit gründlich ausgekochtem Wasser hergestellt.

Chemikalien.

Der zum Versuch verwandte Jodwasserstoff wurde aus einer konzentrierten Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 1·96 (Kahlbaum) abgedampft und nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch

[1]) Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie 4, 1, 1560, 579. 1927.

Abstehen über rotem Phosphor im Vorratsgefäss von Joddampf gereinigt. Die geringe Verunreinigung mit Wasserstoff, die so im Gas enthalten sein musste, konnte keine Rolle spielen, da ja alle Druckmessungen nur zur Orientierung verwendet wurden. Der für die Eichungen gebrauchte Wasserstoff war elektrolytisch gewonnen und in der üblichen Weise vom Sauerstoff befreit. Das Chlor und der Stickstoff wurden aus Bomben entnommen und mit Schwefelsäure getrocknet.

Messungen.

Da grosse Galvanometerausschläge vermieden wurden, war die Lage des Nullpunktes praktisch nur von der Temperatur abhängig, und diese musste, schon um die Regelmässigkeit des Calorimeterganges zu gewährleisten, bei jedem eigentlichen Messversuch für längere Zeit auf $\pm 0{\cdot}25°$ konstant gehalten werden. Unter diesen Umständen war der Nullpunkt so konstant, dass man nach dem Vorschlag von H. v. Steinwehr[1]) auf das Kommutieren bei der Ablesung der Thermokraft verzichten konnte. Die nach der Messung festgestellte kleine Nullpunktsverschiebung wurde rechnerisch gleichmässig auf die Zwischenzeit verteilt.

Als wesentliche Fehlerquelle erwies sich eine Reaktion zwischen Chlor und gebildetem Jod. Wenn die Bildung einer Chlorjodverbindung auch nur nach der Erschöpfung des Chlorwasserstoffs, also bei Chlorüberschuss, möglich war, so konnten doch solche Überschussgebiete während des Mischungsvorgangs selbst auftreten. Es wurde nun tatsächlich eine Abhängigkeit der Wärmetönung von der relativen Menge des zugegebenen Chlors beobachtet, wie aus der Tabelle 1 (S. 199) hervorgeht. Für den durch die Chlorjodverbindung verursachten Fehler fällt die geringe zusätzliche Wärmetönung weniger ins Gewicht als die Fälschung der analytischen Bestimmung. Da das an Jod gebundene Chlor beim Einbringen in Jodkaliumlösung Jod frei macht, so wird für den Analysengang eine Vergrösserung des Umsatzes vorgetäuscht, die die auf 1 Mol reduzierte Reaktionswärme stärker nach unten drückt, als die geringe Vermehrung des calorischen Effekts nach oben. Es wurde experimentell festgestellt, dass die Wärmetönung unabhängig von der Chlorkonzentration blieb, wenn nicht mehr Chlor als etwa 70 % der stöchiometrischen Menge umgesetzt wurde (vgl. Tabelle 1).

---

[1]) H. v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. 38, 186. 1901.

Tabelle 1.

Nr.	*HJ* in mm *Hg*	Umgesetzte Menge *HJ* in Proz. etwa	Galvanometerausschlag korrigiert	Empfindlichkeit cm/cal	Wärmetönung
I	152	91	39·40 cm	3·475	24770
II	152	72	32·45 „	3·482	27930
III	154	56	30·70 „	3·596	27900

Die Gänge der Thermokraft (etwa 0·4 cm pro Minute) wurden etwa 10 Minuten lang vor der Reaktion und etwa ebenso lange nach dem Temperaturausgleich verfolgt und waren immer völlig geradlinig. Da die unvermeidliche Grösse des Ganges das auf $^1/_{10}$ mm genaue Ablesen illusorisch machte, wurden alle Einzelablesungen auf ganze und halbe Millimeter abgerundet (vgl. Tabelle 2). Die beobachteten Effekte betrugen 20 bis 36 cm. Die Dauer der Reaktion betrug wenige Sekunden, und in der Regel war nach 5 Minuten der Temperaturausgleich im Calorimeter eingetreten. Die Auswahl der im folgenden ausführlich wiedergegebenen Versuche wurde so vorgenommen, dass nur die Beobachtungen mit weniger als 15 % Gangkorrektion als gelungen betrachtet wurden — diese aber auch vollzählig. Die mit stärkeren Korrektionen belasteten Werte zeigten wesentlich grössere Schwankungen, während innerhalb der mitgeteilten Versuche eine Abhängigkeit der Schwankungsbreite von der Korrektionsbelastung nicht erkennbar ist.

Tabelle 2. Berechnung der Gesamtkorrektur.

Nr.	Reaktion	Endtemperatur t_2	Anfangstemperatur t_1	t_2-t_1 Effekt unkorrigiert T	Gangkorrektion t'	Effekt korrigiert $T-t'$	Effekt auf Nullpunktverschiebung korrigiert	Gangkorrektur in Proz. des Effektes
I	*HCl*	29·45	50·65	21·20	+ 1·48	19·72	19·72	7·5
	HJ	29·50	56·20	26·70	+ 1·20	25·50	25·50	4·7
II	*HCl*	45·80	78·60	32·80	— 0·50	33·30	33·70	1·5
	HJ	40·00	76·30	36·30	— 0·25	36·55	35·40	0·7
III	*HCl*	52·60	33·30	19·30	— 2·75	22·05	22·93	12·5
	HJ	66·95	37·45	29·50	— 4·64	34·14	34·04	13·6
IV	*HCl*	61·40	39·60	21·80	— 3·58	25·38	24·88	14·1
	HJ	59·40	28·50	30·90	— 3·89	34·79	35·39	11·0

Tabelle 3. Eichungen und

Nr.	Zimmer-temperatur °C	Umgesetzte Menge *HCl* in 10^{-5} Mol	Wärme-menge cal	Effekt korrigiert cm	Empfindlichkeit cm/cal
I	20	24·66	5·425	19·72	3·635
II	22	43·59	9·589	33·70	3·514
III	22	33·07	7·275	22·93	3·152
IV	22	33·44	7·356	24·88	3·382

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 2 und 3 (S. 199 und 200) dargestellt. In der Tabelle 2 sind für jeden der fünf Versuche die auf die Messung und die auf die dazu gehörige Eichung bezüglichen Werte untereinander geschrieben.

Die in den Tabellen im einzelnen verzeichnete Berechnung wurde genau nach den Vorschriften von Ostwald-Luther[1]) durchgeführt. Zunächst wurde aus den Gängen und der Abhängigkeit dieser Gänge von der Temperatur nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz diejenige Temperatur berechnet, bei der der Gang verschwunden wäre, die also einen völligen Temperaturausgleich zwischen den beiden Lötstellenserien des Thermoelements entsprochen hätte. Dann wurden graphisch mit einem genauen Planimeter die durch die Ordinate und die Temperatur-Zeitkurve bestimmten Flächenstücke ausintegriert. Da die ganze Temperatur-Zeitkurve immer oberhalb oder unterhalb der Temperatur verlief, die dem Verschwinden des Ganges entsprach, so war jeweils nur ein Flächenstück auszuintegrieren. In der Tabelle 2 sind die unmittelbar beobachteten calorischen Effekte verzeichnet und weiterhin mit den Gangkorrekturen und auch noch mit den durch die kleinen Nullpunktsverschiebungen notwendig werdenden Korrekturen reduziert. Die letzte Spalte dieser Tabelle enthält prozentisch die Gesamtbelastung der einzelnen beobachteten calorischen Effekte mit Korrekturen. In der Tabelle 3 schliesslich sind die korrigierten Effekte zu den chemischen Umsätzen in Beziehung gesetzt. In der vorletzten Spalte ist die Wärmetönung der beobachteten Reaktion ausgerechnet und in der letzten Spalte dann die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus festem Jod und gasförmigem Wasserstoff unter

[1]) Ostwald-Luther, 5. Aufl., S. 423. 1931 (ohne Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate).

Messungen nebeneinander.

Umgesetzte Menge *HJ* in 10^{-5} Mol	Umsatz in Proz. der angewandten Menge *JH*	Effekt in Zentimeter korrigiert	Wärmemenge in cal	Berechnet auf 1 Mol *HJ* Umsatz cal	Bildungswärme von 1 Mol Jodwasserstoff cal
25·00	etwa 45	25·50	7·015	28006	— 6006
36·11	„ 71	35·40	10·070	27894	— 5894
38·54	„ 73	34·04	10·800	28023	— 6023
37·45	„ 70	35·39	10·465	27942	— 5942
			Mittelwert:	27966	— 5966

Verwendung des Thomsenschen Wertes für die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs. Nach der Reaktion befand sich zwar ein Teil des in Freiheit gesetzten Jods als gesättigter Dampf in dem kleinen Reaktionsraum, aber die durch dessen Verdampfungswärme grundsätzlich notwendig werdende Korrektur fällt weit unterhalb der Fehlergrenze.

Zur Beurteilung der Genauigkeit ist schon an den einzelnen Stellen vermerkt worden, dass grundsätzlich jede Teilmessung auf etwa $1\,^0/_{00}$ genau durchgeführt werden konnte. Wenn von den erhaltenen Werten für die Reaktionswärme, die nach keinem anderen Gesichtspunkt als dem einer nicht allzu starken Belastung mit Gangkorrekturen ausgewählt sind, sich zwei Werte um weniger als $\pm 1{\cdot}5\,^0/_{00}$ vom Mittelwert unterscheiden und von den beiden anderen der schlechtere Wert um $2{\cdot}6\,^0/_{00}$ vom Mittelwert abweicht, so entspricht dies etwa der Genauigkeit, die man erwarten konnte.

Die Unsicherheit des Thomsenschen Wertes für die Bildungswärme von Chlorwasserstoff ist extrem gering und hier nicht berücksichtigt. Thomsen selbst gibt für seinen Wert keine Fehlergrenze an. Bei vorsichtiger Schätzung wird es angängig sein, den gefundenen Mittelwert der Reaktionswärme von 27966 cal für genau auf ± 50 cal zu halten, und das ergibt für die Bildungswärme des Jodwasserstoffs -5970 ± 50 cal. Dieser Wert liegt dem Thomsenschen Werte ausserordentlich nahe (— 6036 cal).

II. Chlormonoxyd.

Mit der gleichen Apparatur wurde noch die Bildungswärme des Chlormonoxyds direkt durch explosive Zersetzung bestimmt. Die von J. Thomsen[1]) und M. Berthelot[2]) erhaltenen Werte — 17929 cal bzw.

[1]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, Bd. II, S. 126.

[2]) M. Berthelot, Ann. Chim. 5, 338. 1875.

-15900 cal weichen beträchtlich voneinander ab. Sie sind durch Messung der Wärmeentwicklung beim Einleiten von Cl_2O in Wasser bestimmt. Eine neue Bestimmung von H. MEYER[1]) ergab durch Explosionsversuche an Chlormonoxyd-Chlorgemischen als Bildungswärme des Chlormonoxyds -20050 ± 1000 cal.

Bei der Messung von Chlormonoxydexplosionen mit dem vorstehend beschriebenen Calorimeter kam es darauf an, dass eine zur genauen Messung ausreichend grosse Wärmemenge entwickelt wurde, ohne dass das Reaktionsgefäss durch den Explosionsdruck zersprang. Durch Vorversuche wurde festgestellt, dass günstige Bedingungen bei etwa 90 mm Anfangsdruck eines 80 %igen Chlormonoxydgemisches gegeben waren. Allerdings waren die so erhaltenen calorischen Effekte nicht so gross wie bei den Versuchen mit Jodwasserstoff (16—24 cm). Eine Vergrösserung des Reaktionsgefässes aber erschien nicht angängig, weil bei der vorgegebenen Grösse des DEWAR-Gefässes sonst die Gefahr mangelnder Durchrührung entstanden wäre. Zur Eichung des Calorimeters wurden wieder Chlorknallgasexplosionen verwendet.

Da das Gefäss nach der Explosion des Chlormonoxyds nicht so wie nach der Zersetzung des Jodwasserstoffs aus dem Calorimeter herausgenommen zu werden brauchte, so war es nicht notwendig, jeder einzelnen Messung eine besondere Eichung zuzuordnen.

Nach der Ausbildung des calorimetrischen Messverfahrens bestand hier nur eine Schwierigkeit in der analytischen Bestimmung des Umsatzes. Bei der Zersetzlichkeit des Chlormonoxyds wäre es nicht nur schwierig gewesen, genau 100 %iges Chlormonoxyd in das Reaktionsgefäss einzulassen, sondern sogar eine Konstanz des Chlormonoxydgehalts des in einem Vorratsgefäss gesammelten Präparats war nicht zu erwarten.

Es war nun möglich, die analytische Bestimmung des Umsatzes ohne genaue Kenntnis des Chlormonoxydgehalts des eingebrachten Gases einfach auf die Messung des nach der Explosion im Reaktionsraum vorhandenen Sauerstoffs zu gründen. Dass vor der Explosion kein freier Sauerstoff mit eingebracht wurde, liess sich dadurch verbürgen, dass man das im Vorratsgefäss mit flüssiger Luft ausgefrorene Chlormonoxyd unter gelegentlichem Aufschmelzen mit einer Hochvakuumpumpe stark abpumpte.

[1]) H. MEYER, Diss., S. 28. Hannover 1924.

Diese volumetrische Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt. Das Reaktionsgefäss wurde nach der Explosion mit Kohlensäure ausgespült und das durchgedrückte Gas über starker Kalilauge aufgefangen. Die Kohlensäure, das Chlor und etwa unzersetzt gebliebenes Chlormonoxyd mussten sich in der Sperrflüssigkeit lösen, so dass das durchgegangene Sauerstoffvolumen in einer entsprechend konstruierten Bürette gemessen werden konnte.

Um ein Sauerstoffvolumen von 3·5 cm^3 bei Zimmertemperatur möglichst auf 3 mm^3 genau zu messen, wurde eine besondere Mikrobürette (Fig. 2) so konstruiert, dass oben eine Kugel von etwa 2·7 cm^3 Inhalt über einem kalibrierten Rohr von 1·73 mm Durchmesser, in dem der Meniscus sich einstellen musste, angebracht war. Das Rohr war über 20 cm Länge so geteilt, dass jedem Teilstrich eine Volumenzunahme von etwa 2·8 mm^3 entsprach. Die angewandte Chlormonoxydmenge so abzupassen, dass der Meniscus etwa an die richtige Stelle der Skala zu stehen kam, gelang nach einigen Vorversuchen leicht, indem es hierbei zustatten kam, dass die Explosionen immer vollständig verliefen. Eine Schwierigkeit bestand nun darin, dass die Gasblasen aus dem engen, kalibrierten Rohr nicht freiwillig aufstiegen. Zu diesem Zweck wurden vor der Messung durch den Hahn *A* die Kugel und das Messrohr bis zum Hahn *B* evakuiert. Dabei blieb die Bohrung des unteren Verschlusshahnes mit Luft gefüllt. Das Gas wurde dann von unten in die bis zum Hahn *B* aufgefüllte Absorptionsflüssigkeit eingelassen, und der nicht absorbierte Sauerstoff blieb einige Zeit unter dem Absperrhahn *B* stehen. Nach dem Öffnen dieses Hahnes stieg dann der Sauerstoff und nach ihm die Kalilauge in die evakuierte Messbürette hinauf. Das ganze Gefäss befand sich in einem Wasserbad von gemessener Temperatur, und das Gasvolumen wurde mit Hilfe eines Niveaugefässes unter definierten Druck gestellt. Das abgelesene

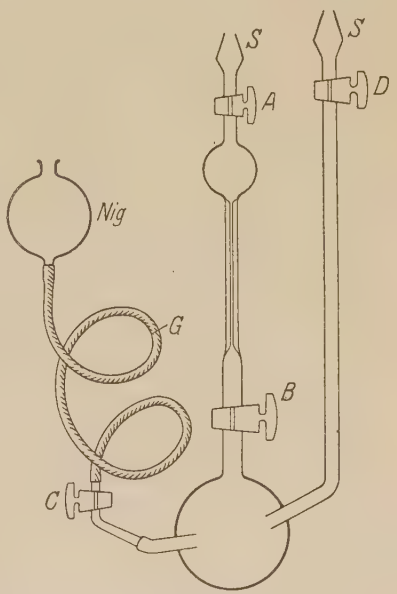

Fig. 2.

Volumen war zu korrigieren auf das Volumen der lufthaltigen Bohrung des Kapillarhahnes *B*, das durch lineare Ausmessung bekannt war. Auch das Volumen der Bohrung des Hahnes *D*, an den die Kalilauge vor dem Versuch von unten durch Hebung des Niveaugefässes hereingebracht war, während die Rohrleitung oberhalb des Hahnes bis zum Explosionsgefäss vollkommen evakuiert wurde, musste berücksichtigt werden. Es war ebenfalls durch lineare Ausmessung bekannt. Die Volumenkorrekturen für beide Hahnbohrungen zusammen machten weniger als 1 % des zu messenden Volumens aus. Die Eichung der beschriebenen Bürette erfolgte durch Auswägen mit Quecksilber. Der sehr gut geschliffene obere Hahn *A*, der mit der Kalilauge niemals in Berührung kam, war nur ganz schwach gefettet, so dass eine Volumenänderung durch herausgedrücktes Fett nicht zu befürchten war.

Der Dampfdruck der verwendeten Kalilauge wurde als Korrektur von dem auf 0° reduzierten Barometerstand abgezogen. Ferner musste noch der Erhöhung Rechnung getragen werden, die der Meniscus der Kalilauge in der engen Bürette durch die Kapillarspannung erfährt. Da bei gleichen Niveauständen in der Bürette und in dem Niveaugefäss abgelesen wurde, wirkte sich die Kapillarspannung als eine Erhöhung des Druckes auf das eingeschlossene Sauerstoffvolumen aus. Diese Korrektur wurde auf die Weise ermittelt, dass man die Steighöhe der Lauge direkt bestimmte, wenn die Bürette oben geöffnet war. Da die Oberflächenspannung stark alkalischer Flüssigkeiten in Glas schlecht definiert ist, so schwankte auch die Steighöhe beträchtlich, aber im Gesamtdruck machte diese Unsicherheit doch nur $0{\cdot}5\,^0/_{00}$ aus.

Die Kohlensäure zum Übertreiben der Explosionsgase musste vorher besonders gereinigt werden; sie wurde dreimal umsublimiert und das Sublimat mit einer Hochvakuumpumpe abgepumpt[1]). Zum Austreiben der Reaktionsgase wurden nach den Beobachtungen an Vorversuchen 600 cm^3 Gas von Atmosphärendruck benötigt, die direkt von dem letzten Sublimat durch vorsichtiges Erwärmen abgenommen und durch vorher evakuierte Zuleitungen in das Reaktionsgefäss eingelassen wurden. Die so gereinigte Kohlensäure enthielt nachweislich keine Spur Fremdgas. Dass die Austreibung der Reaktionsgase aus dem Gefäss vollständig war, ging daraus hervor, dass ein durch das Reaktionsgefäss hindurchgetriebener Gasstrom nachher aus Jodkaliumlösung kein Jod mehr frei machte.

[1]) A. Thiel und E. Casper, Z. physikal. Ch. 86, 266. 1914.

Das verwendete Chlormonoxyd wurde nach dem Verfahren von G. KISTIAKOWSKY[1]) und H. GOLTERMANN[2]) hergestellt.

Tabelle 4. Berechnung der Gesamtkorrektur.

Nr.	Endtemperatur t_2	Anfangstemperatur t_1	$t_2 - t_1$ Effekt unkorrigiert T	Gangkorrektion t'	Effekt korrigiert $T - t'$	Auf Nullpunktsverschiebung korrigierter Effekt	Gangkorrektur in Proz. des Effektes
a) Cl_2O-Explosionen							
I	60·35	44·00	16·35	— 4·88	21·23	21·48	23·0
II	57·75	38·00	19·75	— 3·20	22·95	22·60	14·9
III	57·50	38·85	18·65	— 2·05	20·70	20·50	10·0
IV	71·95	49·45	22·50	— 1·85	24·35	22·40	7·6
V	53·75	34·80	18·95	— 2·60	21·55	21·35	12·0
b) HCl-Eichungen							
I	53·95	39·05	14·90	— 2·05	16·95	17·10	12·0
II	63·10	41·40	21·70	— 0·85	22·55	20·80	3·8
III	61·90	43·25	18·65	— 1·47	20·12	20·72	7·0

Tabelle 5. Auswertung der Eichung auf cal/cm.

Nr.	Umgesetztes Chlorknallgas 10^{-5} Mol	Wärmemenge cal	Effekt korrigiert cm	Empfindlichkeit cm/cal
I	22·50	4·950	17·10	3·454
II	27·50	6·039	20·80	3·444
III	27·10	5·967	20·72	3·471
				Mittelwert: 3·456

Tabelle 6.

Berechnung der Wärmetönung der Explosion für 1 Mol Cl_2O.

Nr.	Sauerstoffmenge mit Hahnbohrungskorrektur cm³	Thermostatentemperatur °C	Korrigierter Barometerstand	Auf normalen Zustand reduzierter O_2-Menge cm³	Effekt in Zentimeter	Wärmemenge cal	Explosionswärme Cl_2O
I	3·085	21·2	746·5	2·812	21·48	6·215	(24746)
II	3·210	21·5	742·0	2·904	22·60	6·539	25232
III	2·920	21·3	745·0	2·660	20·50	5·932	24990
IV	3·150	19·6	745·9	2·884	22·40	6·482	25182
V	3·070	21·8	739·6	2·770	21·35	6·178	24993
							Mittelwert: 25099

[1]) G. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. **116**, 371. 1925. [2]) H. GOLTERMANN, Diss., S. 7. Berlin 1928.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 4, 5 und 6 entsprechend verzeichnet, wie die Ergebnisse der Jodwasserstoffmessungen in den vorher erklärten Tabellen 3 und 4. Dass die Werte für die Explosionswärme, und damit auch für die Bildungswärme, die als Endergebnisse in der letzten Spalte der Tabelle 6 verzeichnet sind, stärker streuen, als die entsprechenden Messungen der Jodwasserstoffzersetzung mit Chlor, liegt wohl daran, dass die Messung des calorischen Effektes wegen seiner Kleinheit und wegen der vergleichsweise grossen Gänge hier nicht so genau gelungen war wie bei den früheren Versuchen. Die analytische Bestimmung des Umsatzes war offenbar gut, denn die Messungen am Chlormonoxyd streuen nicht viel mehr als die Eichversuche mit Chlorknallgas. Da bei dem am stärksten streuenden Versuch Nr. I die Gangkorrektur am grössten war, nämlich 23·0 % betrug, wurde dieser Versuch von der Mittelwertsbildung ausgeschlossen.

Die maximale Abweichung vom Mittelwert der Beobachtungen beträgt dann $5^0/_{00}$, so dass bei vorsichtiger Abschätzung der Fehlergrenzen hiernach der Wert von 25100 ± 100 cal als Bildungswärme von Chlormonoxyd zu gelten hat.

Zusammenfassung.

1. Durch Messung der Wärmetönung der Reaktion:

$$2HJ + Cl_2 = 2HCl + J_2$$

wird unter Zugrundelegung des THOMSENschen Wertes für die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs die Bildungswärme des Jodwasserstoffs aus festem Jod und gasförmigem Wasserstoff zu -5970 ± 50 cal bestimmt.

2. Durch direkte calorimetrische Messung von Chlormonoxydexplosionen wird die Bildungswärme des Chlormonoxyds zu -25100 ± 100 cal bestimmt.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Lebenslauf.

Ich, Kyrill Wekua, bin als Sohn des griechisch-orthodoxen Pfarrers Mosse-Konon Wekua in der Gemeinde Achuti, Bezirk Sugdidi, in Georgien am 17. Mai 1891 geboren. Mein Abiturium konnte ich aus gesundheitlichen Gründen erst 1915, und zwar am Staatlichen Realgymnasium in Kutais ablegen. Im Herbst desselben Jahres belegte ich allgemeine Naturwissenschaften an der Physiko-Mathematischen Fakultät der Universität zu Charkow, an der ich bis Anfang des Bürgerkrieges Januar 1918 verblieb. Nachdem mein Land 1918 selbständiger Staat geworden war, nahm ich, wie viele meiner Landsleute, an dem Aufbau des neuen Staates teil. Als Beamter des Landwirtschaftlichen Ministeriums bekleidete ich einen Posten als Leiter der Durchführung des Agrarprogrammes im Regierungsbezirk Sugdidi, bis Sowjetrussland Georgien mit Gewalt an seinen Verband angegliedert hatte. Da ich politisch anderer Auffassung bin als die neue Herrschaft in Georgien, musste ich dann unlegal leben und wurde im November 1921 verhaftet. Nach einer Gefängnishaft von etwa einem Jahre bin ich mit mehreren meiner Landsleute nach Deutschland ausgewiesen. In dieser Lage entschloss ich mich, das Studium wieder aufzunehmen. Wintersemester 1923 liess ich mich an der Universität Göttingen immatrikulieren. Im zweiten Semester ging ich nach Berlin und belegte dort alle anderen Semester. Das erste Verbandsexamen legte ich bei Herrn Geheimrat Professor Marckwald, das zweite bei Herrn Professor Bodenstein, Herrn Geheimrat Professor Marckwald und Herrn Professor Riesenfeld ab. Meine Doktorarbeit habe ich unter Leitung von Herrn Professor Günther in dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin von Juni 1927 bis November 1929 experimentell ausgeführt. Herrn Professor Bodenstein bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet. Meinen besonderen Dank spreche ich Herrn Professor Günther für stetes Interesse an der Arbeit und für Rat und Förderung aus. Herrn Dr. Wassmuth spreche ich auch hier den Dank für seine Ratschläge aus.

Ich hörte die Vorlesungen von den Herren Professoren Pohl, Windaus, Jander, Bodenstein, Marckwald, Westphal, Freundlich, Schlenck, Wenelt, Johnsen, Krause, Rieffert, Riesenfeld, Günther, Rosenmund, Eitel, Schmidt, Simon, Dietrich, Meier, Prinsheim und Lockemann.

Ich fühle mich verpflichtet, an dieser Stelle denjenigen Personen und Organisationen, die dazu beigetragen haben, mir bei meiner äusserst schwierigen Lage das Studium zu ermöglichen, auf das wärmste zu danken. Dies waren: an erster Stelle Herr Pastor H. P. Klinke (Adslev, Dänemark), der sich meiner mit wahrhaft väterlicher Sorge annahm, wie man sie unter Menschen wohl selten findet; ferner das Ehepaar Patschulia, Georgien, das mir in freundlicher Weise bedeutsame Hilfeleistung zuteil werden liess; Herr Professor Günther und Herr Lindau, die mir bei der Beschaffung der für mein Studium notwendigen Mittel in freundlicher Sorge immer zur Seite standen. Herr Geheimrat Professor Marckwald und Privatdozentin Fräulein Dr. Kornfeld, denen ich durch ihre liebenswürdige Fürsprache für mich sehr verbunden bin. Schliesslich die Europäische Studentenhilfe und besonders die Alexander von Humboldt-Stiftung.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig